

Über eine Nebenreaktion bei der Reduktion $[\alpha]$, $[\beta]$ -ungesättigter Ester mit Lithiumalanat

Bohlmann, Ferdinand
Ahrens, Hanni-Lore
Kritzler, Helmut

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 9, 1957,
S.173-176



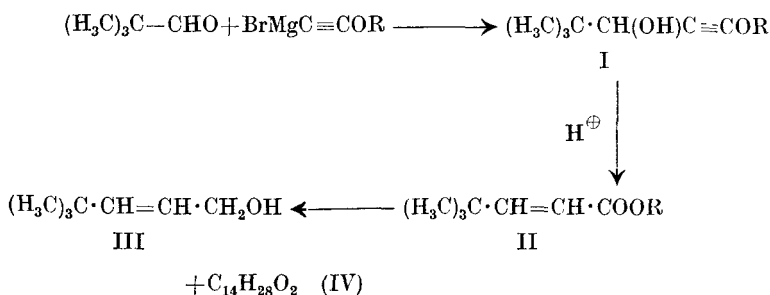
Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Über eine Nebenreaktion bei der Reduktion α , β -ungesättigter Ester mit Lithiumalanat

Von Ferdinand Bohlmann, Hanni-Lore Ahrens und Helmuth Kritzler

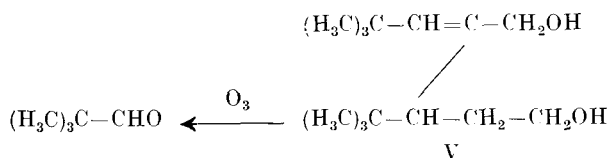
Summary: The reaction of α , β -unsaturated esters gives the normal alcohols and dimeric compounds. The structures are investigated in the case of methyl crotonate and methyl γ -trimethyl crotonate.

Bei der Reduktion ungesättigter Carbonsäureester mit Lithiumalanat erhält man im allgemeinen in hoher Ausbeute die entsprechenden ungesättigten Alkohole. Es war daher sehr überraschend, daß bei der Reduktion des γ -Trimethylerotonsäure-methylesters (II) der Alkohol III nur in etwa 60-proz. Ausbeute entsteht. Der Ester II wurde auf folgendem Wege erhalten:

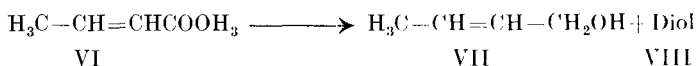


Als Nebenprodukt wurde bei der Reduktion in 25-proz. Ausbeute eine etwa 100° höher siedende Fraktion erhalten, die teilweise kristallisierte. Die Analyse dieser Verbindung gab die gleichen C,H-Werte wie der Alkohol III, war jedoch, wie die Molgewichtsbestimmung ergab, dimer. Weiter konnten zwei aktive Wasserstoffatome und eine Doppelbindung nachgewiesen werden bei Zugrundelegung des doppelten Molgewichtes. Diese Resultate sprachen für eine Dimerisierung entweder des Esters II oder des Alkohols III unter Aufhebung einer C=C-Bindung, so daß mit einer C—C-Verknüpfung zu rechnen war. Die Art dieser Verknüpfung konnte durch Ozonisierung des Diols IV weitgehend sichergestellt werden.

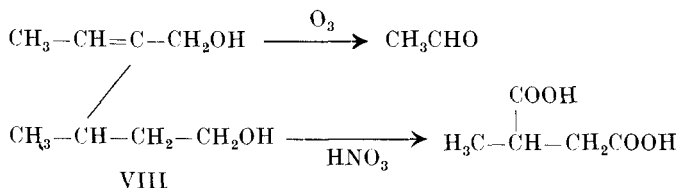
Nach reduktiver Aufspaltung des erhaltenen Ozonids ließ sich Trimethylacetaldehyd in guter Ausbeute nachweisen. Da weiterhin eine gleichartige Polarisierung der Doppelbindungen in den monomeren Verbindungen anzunehmen ist, dürfte das Diol unsymmetrisch gebaut sein, so daß praktisch nur die Konstitution V in Betracht kommt:



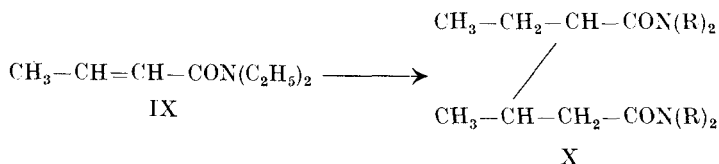
Es zeigte sich, daß andere α , β -ungesättigte Ester bei der Reduktion mit Lithiumalanat ebenfalls hochsiedende Produkte liefern und die gewünschten Alkohole oft nur in 50–60-proz. Ausbeute. So liefert z. B. der Crotonsäuremethylester etwa 60 % Crotylalkohol und 25 % eines dimeren, öligen Alkohols (VIII) sowie 5–10 % noch höher siedender Anteile.



VIII gab ein öliges Diacetat und Dibenzoat und ein kristallines Bis-p-Nitrobenzoat. Offensichtlich ist VIII nicht völlig einheitlich, denn die öligen Derivate zeigen zu hohe C,H-Werte. Die Ozonisierung ergab hier in 70-proz. Ausbeute Acetaldehyd (als Dinitrophenylhydrazon isoliert). Bei der Salpetersäureoxydation konnte Methylbernsteinsäure isoliert werden. Die Hydrierung zeigte das Vorliegen einer Doppelbindung und die Zeriwitinoff-Bestimmung gab für 2 aktive H-Atome stimmende Werte. Die Struktur dürfte demnach analog V mit VIII wiederzugeben sein:

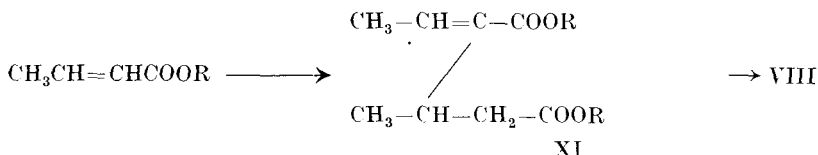


In der Literatur sind mehrere Beispiele zu finden, wo ebenfalls niedrige Ausbeuten bei derartigen Reduktionen beobachtet wurden [1]. Bei Estern mit mehreren Doppelbindungen sind dagegen die Ausbeuten allgemein recht hoch; schon Sorbinsäureester liefert praktisch keine dimeren Alkohole. Selbst der fünffach ungesättigte Vitamin-A-Säureester gibt in 90-proz. Ausbeute Vitamin A [2]. Bei einem Amid wurde jedoch eine Dimerisierung festgestellt [3], allerdings wurde die Doppelbindung reduziert und die Amidgruppen blieben unangegriffen:



Auch hier wurde eine ähnliche Struktur (X) nachgewiesen.

Der Mechanismus dieser Nebenreaktionen ist noch unklar. Wahrscheinlich wird zunächst durch das Lithiumalanat eine Art Michael-Addition katalysiert, so daß sich im Falle des Crotonesters wie mit Natriumalkoholat [4] der Diester (XI) bildet, der dann mit dem Alanat zum Diol VIII reduziert wird:



Offenbar spielen aber auch noch andere Reaktionen eine Rolle, da anscheinend noch weitere Verbindungen entstehen.

Versuche, die Nebenreaktionen zu verhindern, blieben trotz weitgehender Variation der Bedingungen ohne Erfolg.

Beschreibung der Versuche

γ -Trimethyl-crotonsäuremethylester (II):

Zu einer Grignard-Lösung aus 26 g Äthoxy-acetylen in Benzol/Äther wurden unter Rühren 40 g Trimethylacetaldehyd gegeben. Nach 1 stdg. Kochen zersetzte man mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, nahm in Äther auf und verdampfte nach dem Neutralwaschen und Trocknen das Lösungsmittel. Der Rückstand siedete bei 18 mm bis 100°; Ausbeute 45 g (akt. H = 0.95) (I). 28 g I löste man in 150 ccm Methanol unter Zusatz von 0.5 g Schwefelsäure. Unter deutlicher Wärmelösung erfolgt Umlagerung zum Ester II, der nach Zugabe von Wasser mit Äther isoliert wurde. Sdp.₁₂ 54°; Ausbeute 22 g. 1 g Ester wurde mit verd. Natronlauge verseift. Nach dem Ansäuern erhielt man Kristalle der entsprechenden Säure, die nach Umkristallisieren aus Wasser bei 59° schmolzen.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ (128,2) Ber: C 65,59 H 9,44 Gef: C 65,53 H 9,43

Reduktion mit Lithiumalanat:

16 g II in 50 ccm abs. Äther tropfte man zu einer Suspension von 2.5 g Lithiumalanat in 100 ccm Äther. Nach 1 Stde. wurde mit Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt und mit Äther isoliert. Der Eindampfrückstand wurde i. Vak. destilliert. 1) Sdp.₄₂ 83–85°, 7,5 g III, β -Anthrachinoncarbonsäureester: Gelbliche Kristalle aus Petroläther vom Schmp. 98°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (348,4) Ber: C 75,84 H 5,79 Gef: C 75,98 H 5,65

2) Sdp.₂₀ 170–75°, 2,9 g Öl, das nach Zusatz von Petroläther kristallisierte. Farblose Nadeln, Schmp. 108,5°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (228,4) Ber: C 73,63 H 12,36 Gef: C 73,74 H 12,40. akt. H 2,04.

Perhydrierung:

0,98 Mol H_2 berechnet auf Molgewicht 228. Nach beendeter Hydrierung konnten weiße Nadeln vom Schmp. 127° isoliert werden.

$C_{14}H_{30}O_2$ (230,4) Ber: C 72,98 H 13,12 Gef: C 72,88 H 12,73.

Ozonabbau:

100 mg Diol V in 30 ccm Essigester wurden bei -20° mit der berechneten Menge Ozon behandelt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zersetzte man das Ozonid mit Wasser und Zinkstaub. Das erhaltene Wasserdampfdestillat gab mit Dinitrophenylhydrazin das bei 213° schmelzende Hydrazon des Trimethylacetaldehyds (Mischschmelzpunkt mit authentischem Präparat keine Depression).

Reduktion des Crotonsäuremethylester:

94 g Crotonsäuremethylester wurde wie oben mit 20 g Lithiumalanat in 500 ccm Äther reduziert.

Sdp.₁₂ 1. Fraktion $40-42^\circ$ 40 g (Crotylalkohol)

Sdp.₁ 2. Fraktion $120-30^\circ$ 25 g (VIII)

$C_8H_{16}O_2$ (144,2) Ber: C 66,62 H 11,18 Gef: C 67,32 H 11,21

Dibenzoat: Sdp._{0.001} 138° , $\lambda_{max} = 230 m\mu$ ($\epsilon = 28\,000$)

$C_{22}H_{24}O_4$ (325,5) Ber: C 75,0 H 7,0 Gef: C 75,0 H 7,11

Bis-p-nitrobenzoat: Schmp. $233,5^\circ$

Ber: C 50,4 H 3,6 Gef: C 49,8 H 3,4

Das Diol nahm 0,9 Mol H_2 auf.

Ozonisierung:

900 mg Diol in 30 ccm Essigester wurden bis zur Sättigung mit Ozon behandelt. Die Hydrolyse mit Wasser in Gegenwart von Zinkstaub liefert 70 % d. Th. an Acetaldehyd als Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 166° .

Oxydation mit Salpetersäure:

500 mg Diol-diacetat wurden 1 Stde. mit konz. Salpetersäure gekocht. Nach Abdampfen der Säure konnten aus Äther/Benzol farblose Kristalle erhalten werden; Schmp. $109,5^\circ$. Mit Methylbernsteinsäure keine Depression, mit Äthylmalonsäure 28° Depression.

Zusammenfassung: α , β -ungesättigte Ester geben bei der Reaktion mit Lithiumalanat neben den erwähnten ungesättigten Alkoholen dimere Alkohole. Die Struktur dieser Verbindungen wird geklärt.

Literatur

- [1] M. Jacobsen, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2584 (1953); R. Freedman und E. Becker, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2366 (1951); C. Martin, A. Schepartz und B. Daubert, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2601 (1948); A. Bolleter, K. Eiter und H. Schmid, Helv. **34**, 186 (1951).
- [2] O. Schwarzkopf und Mitarbb., Helv. **32**, 443 (1949).
- [3] H. Snyder und R. Putnam, J. Amer. chem. Soc. **76**, 33 (1954).
- [4] A. v. Pechmann, B. **33**, 3324 (1900); A. Michael, B. **33**, 3765 (1900).